Zur Kenntnis der Phosphorsulfide

insbesondere des

Tetraphosphortrisulfides.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN.

Von

Max Rudolph

aus Landsberg a. W.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tag der Promotion: 16. Februar 1910.

94

Referenten:

Professor Dr. E. Fischer.
Professor Dr. W. Nernst.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0112

Einleitung.

Die Literatur über das Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3, ist, wie diejenige der anderen Phosphorsulfide ja auch, reich an Widersprüchen und Unklarheiten. In der folgenden Übersicht werde ich zunächst die Methoden besprechen, die von den älteren Forschern zur Darstellung des P_4S_3 angewendet worden sind, und dann zusammenstellen, was bisher über seine Eigenschaften veröffentlicht ist.

Seitdem im Jahre 1761 Andr. Sig. Marggraf[1]) bemerkt hat, dass Phosphor und Schwefel Verwandtschaft zueinander zeigen, sind die Reaktionsprodukte dieser beiden Elemente miteinander Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Es wurden die »flüssigen Phosphorsulfide« entdeckt, von denen man jetzt sicher weiss, dass sie keine chemischen Verbindungen sind. 1842 stellte dann Berzelius[2]) das Pentasulfid P_2S_5 dar, und 1864 entdeckte Lemoine[3]) das Tetraphosphortrisulfid P_4S_3. Lemoine liess 1 Äquivalent Schwefel mit 2 Äquivalenten roten Phosphors reagieren und erhielt dabei roten Phosphor und einen Körper von der Zusammensetzung P_4S_3; das Gemenge von P und S erhitzte er im geschlossenen Rohr zwei bis drei Stunden auf 250°; dabei teilte es sich in zwei Schichten, die untere, von roter Farbe, bestand aus rotem Phosphor mit 51,2 % P_4S_3, die obere, eine gelbe Substanz, war fast reines P_4S_3. Als einfachstes Mittel, die neue Verbindung vom überschüssigen Phosphor zu trennen, empfahl er Schwefelkohlenstoff, in dem sich das Sulfid leicht löste, während der rote Phosphor darin gänzlich unlöslich war. Die Analyse des löslichen Teiles ergab: 43,4 % S und 55,6 % P und nach einmaligem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff:

---

[1]) Chymische Schriften 1, 47 (1761).

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig 46, 129, 251 (1842).

[3]) Bull. Soc. Chem. (2) 1, 407 (1864); C. R. 58, 890; Ann. d. Chem. Supl. 3, 241.

43,6 % S und 56,0 % P; für P_4S_3 ist 43,7 % S und 56,3 % P berechnet. Zur Darstellung grösserer Mengen des neuen Sulfides wandte Lemoine folgendes Verfahren an: Roter Phosphor und Schwefel, und zwar auf 1 Teil Schwefel 2 oder mehr Teile Phosphor, wurden innig gemischt und in einem langhalsigen Kolben im Sandbade erhitzt; bei 160° trat die Reaktion ein. Um Entzündung zu vermeiden, arbeitete Lemoine entweder im Kohlendioxydstrom oder er versah den Kolben mit einem unter Quecksilber endigenden Ableitungsrohr, sodass nach Beendigung der Reaktion keine Luft zu der heissen Schmelze treten konnte.

Nach Lemoine beschäftigte sich Ramme[1]) mit dem Studium des Tetraphosphortrisulfides. Er versuchte, die Phosphorsulfide aus einer Lösung entsprechender Mengen Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff darzustellen; dabei konnte er P_4S_3 nicht erhalten. Die Gewinnung dieses Körpers gelang ihm jedoch, als er roten Phosphor und Schwefel in äquivalenten Mengen im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 260° erhitzte. Das entstandene Sulfid löste er mit Schwefelkohlenstoff aus dem Reaktionsgemische heraus. Er erhielt auch P_4S_3, als er eine Mischung von »P_3S_6« mit farblosem Phosphor in einer mit Kohlendioxyd gefüllten, geschlossenen Röhre auf eine Temperatur von 320° brachte. Die von ihm gefundenen Analysenwerte waren: 43,8 % S; 56,1 % P.

Während Lemoine und Ramme roten Phosphor zur Darstellung des P_4S_3 anwandten, versuchte Jsambert[2]) es aus weissem Phosphor und Schwefel zu gewinnen. Es war bekannt, dass die Reaktion zwischen diesen beiden Elementen unter heftiger Explosion verläuft. Isambert mässigte daher die Einwirkung durch Beimengen von feinem Sand. In einer tubulierten Retorte schmolz er 31,3 g Phosphor mit 24 g Schwefel im Kohlendioxydstrom vorsichtig zusammen und schüttete dann durch den Tubus 110 g feinen Sand, der vorher zur Entfernung der Luft längere Zeit in Kohlendioxyd gestanden hatte. Dann wurde zunächst unter Schütteln langsam auf 100° erwärmt, bis sich alles gut gemischt hatte, und darauf über freier Flamme stark erhitzt. Die Reaktion trat zuerst an den Wänden der Retorte ein und pflanzte sich langsam nach innen fort. War die Mischung der Substanzen nicht innig genug, so musste man mit Explosionen rechnen.

---

[1]) Ber. 12, 940 u. 1350 (1879).
[2]) C. R. 96, 1499 (1883).

Die Trennung des Sulfides vom Sand geschah durch Destillieren. Es resultierte ein gelber, kristallinischer Körper, dessen Analyse auf P_4S_3 stimmende Zahlen ergab. Auch Mai[1]) empfahl zur Reinigung des Rohproduktes die Destillation. Er schmolz roten Phosphor und Schwefel direkt im Destillationskölbchen zusammen und destillierte die Schmelze bei 11 mm Druck. Bei 230 — 240° ging die Substanz über; sie blieb in der Vorlage noch lange halb flüssig. Der Rückstand war dunkelrot. Das Destillat wurde zweimal aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert und lieferte dann die Analysenwerte: 56,1 % P, 44,0 % S. (ber. 56,3 % P, 43,7 % S). Helff[2]) stellte sich P_4S_3 für seine Molekulargewichtsbestimmungen nach der Lemoineschen Methode her, die er etwas modifizierte. Vier Teile Phosphor wurden mit 3 Teilen Schwefel gemischt, ein kleiner Teil des Gemenges in einem langhalsigen Kolben unter Einleiten von Kohlendioxyd im Sandbade zur Reaktion gebracht und dann das Übrige in kleinen Portionen nachgefüllt. Diese reagierten ohne weitere Wärmezufuhr. Es entstand eine graugelbe, kristallinische Masse, die sich durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff oder durch Destillation bei 10 mm Druck reinigen liess. Helff suchte die Temperatur festzustellen, bei welcher die Reaktion zwischen dem roten P und S eintritt, er fand von 160° bis 240° schwankende Werte.

Bei seinen Arbeiten über die Einwirkung von SO_2Cl_2, $SOCl_2$ und $S_2O_5Cl_2$ auf verschiedene Wasserstoffverbindungeu erhielt Besson[3]) P_4S_3, indem er die genannten Chloride mit PH_3 reagieren liess. Bei der Behandlung von SO_2Cl_2 mit PH_3 schied sich unter Chlorwasserstoffentwicklung ein Niederschlag von P_4S_3 und rotem Phosphor ab; ebenso verlief die Reaktion mit $SOCl_2$, während sich bei der Einwirkung von PH_3 auf $S_2O_5Cl_2$ ausser Chlorwasserstoff noch Schwefeldioxyd entwickelte und der Niederschlag nur aus P_4S_3 bestand.

Als vor wenigen Jahren durch das Verbot der Anwendung des gewöhnlichen Phosphors zur Zündholzfabrikation das Tetraphosphortrisulfid technische Bedeutung erlangte, wurde die Frage aufgeworfen, ob das technische P_4S_3 weissen Phosphor enthalte. Mai und Schaffer[4]) stellten Versuche darüber an und fanden, dass sich in

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig 265, 192 (1891)
[2]) Z. f. phys. Chem. 12, 196 (1893)
[3]) C. R. 122, 467; 123, 884; 124, 401 (1896).
[4]) Ber. 36. 870 (1903).

hocherhitzten Produkten tatsächlich weisser Phosphor befand, der durch eine teilweise Zersetzung des P_4S_3 entstand. Zur Gewinnung eines von elementarem Phosphor freien P_4S_3 lösten sie das technische Präparat in Schwefelkohlenstoff und liessen es bei 0° umkristallisieren; zur Mutterlauge setzten sie Petroläther hinzu, wodurch sie eine zweite Abscheidung erhielten, die sie noch einmal aus Schwefelkohlenstoff, dem ein Drittel des Volumens Petroläther zugefügt war, umkristallisierten.

Auch über die Eigenschaften des Tetraphosphortrisulfides, besonders über seine physikalischen Konstanten, finden sich in der Literatur die verschiedensten Angaben. Der Entdecker Lemoine fand als Schmelzpunkt 142°, als Siedepunkt[1]) 410—420° und als Dampfdichte 7,80 (ber. 7,61); das spez. Gew. sollte 2,1 und die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur 6 : 10 sein. Bei der Destillation im Kohlendioxydstrom konstatierte er eine geringe Zersetzung unter Bildung von weissem und rotem Phosphor. Gegen Luft und Wasser erwies sich das neue Phosphorsulfid zum Unterschied von den andern als sehr beständig. In Kalilauge löste es sich unter Entwicklung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff. Die Kristalle des P_4S_3 bildeten rhombische Prismen von 81° 30′; bei 260° glaubte Lemoine eine Sublimation regulärer Kristalle erhalten zu haben. Ramme bestimmte den Schmelzpunkt zu 166°, Isambert zu 167°. Zugleich bemerkte dieser Forscher, dass das Sulfid bei erheblich niedrigerer Temperatur schmolz, wenn es geringe Beimengungen von Schwefelkohlenstoff oder weissem Phosphor enthielt. Als Dampfdichte gab Isambert 7,9 an, als spez. Gew. bei 11° 2,00. Mai bestimmte zum ersten Male den Schmelzpunkt genauer in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Röhrchen und gab darüber an:

»Bei 130°: die Umrisse der Kristalle werden undeutlich;
bei 135°: die Kristalle erweichen;
bei 143°: ein Teil schmilzt und fliesst nach unten;
bei 160°: alles ist unten angesammelt;

jedoch ist die Flüssigkeit nur durchscheinend, während vereinzelte Tropfen durchsichtig sind. Von früheren Forschern wird als Schmelzpunkt 143° und 166° angegeben, vielleicht ist so beiden Beobachtungen

[1]) Thèse de doctorat etc. Paris 1865. (Diese Schrift ist nicht mehr zu erhalten; Angaben daraus finden sich in der Chimie Minerale von Moissan.)

gerecht zu werden.« Den Siedepunkt fand Mai bei 410,3°. Helff bestimmte das Molekulargewicht; nach der Methode der Siedepunktserhöhung, wobei CS_2 als Lösungsmittel diente, erhielt er die Werte: 231, 242, 251, 264, 228, 231, 237, 244; berechnet für P_4S_3 ist 220; aus der Dampfdichte fand er 214,6 und 218. Die Dampfdichte selbst war 7,43 und 7,65 (ber. 7,61). Als Schmelzpunkt eines aus Schwefelkohlenstoff umkristallisierten Produktes ergab sich 135—143—161° für das Erweichen, Sintern und vollständige Schmelzen der Kristalle; ein destilliertes, nicht umkristallisiertes Präparat schmolz dagegen bei 165—166°.

In neuester Zeit hat sich von Bezold[1]) mit Untersuchungen über die Phosphorsulfide beschäftigt. Das P_4S_3 stellte er ähnlich wie Ramme her, indem er Phosphor und Schwefel im entsprechenden Verhältnis gemischt in einem Ullmannrohr acht Stunden lang auf 180° erhitzte. Das Sulfid entfernte er mit einem langen Bohrer aus dem Rohr oder löste es mit Schwefelkohlenstoff heraus, da bei dem mechanischen Entfernen häufig Entzündung eintrat. Durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff erhielt er ein Produkt vom Schmelzpunkt 166°. Er bestimmte dann die Dampfdichten der Verbindung bei verschiedenen, den Siedepunkt übersteigenden Temperaturen. Beim Destillieren des P_4S_3 unter Normaldruck beobachtete er gleichfalls eine geringe Zersetzung, die aber analytisch nicht nachzuweisen war. Bei seinen Versuchen über die Existenz des Phosphordisulfides schmolz von Bezold P_4S_3 in verschiedenen Verhältnissen mit P_2S_5 zusammen und legte die Schmelzpunktskurve der Mischungen fest. Diese zeigte ein sehr flachbogiges Maximum, aus dem von Bezold auf die Bildung einer Verbindung von der Bruttozusammensetzung PS_2 schloss. Aus der Gestalt des Maximums schloss er, dass diese Verbindung sehr leicht dissoziiere, und erklärte durch diesen Umstand auch die Tatsache, dass ihm eine Reinigung des rohen Disulfides nicht gelingen wollte.

Im Anschluss hieran ist noch eine 1906 erschienene Arbeit Girans[2]) zu erwähnen, die dem Fernerstehenden als eine glatte Lösung der Phosphorsulfidfrage erscheinen musste. Giran stellte nämlich die Schmelzpunktskurve von Gemischen aus Phosphor und Schwefel fest. Seine Kurve zeigte vier flachbogige Maxima, die

---

[1]) Dissertation Berlin 1908.

[2]) C. R. 142, 398 (1906).

seiner Meinung nach die Existenz der Verbindungen P_4S_3, P_2S_3, P_2S_5 und PS_6 erwiesen. Der erste Teil dieser Kurve von P bis P_4S_3 wurde noch in demselben Jahre von Boulouch[1]) als unrichtig befunden und korrigiert, der übrige Teil der Kurve steht im Widerspruch zu von Bezolds Resultaten, denn PS_2 soll nach Giran ein Eutektikum, nach von Bezold eine Verbindung sein. Man sieht aus dem kurzen Überblick, dass bisher weder eine brauchbare Methode für die Darstellung wirklich reinen Tetraphosphortrisulfides in der Literatur angegeben ist, noch seine Eigenschaften als einwandfrei festgestellt gelten können. Da das P_4S_3 wegen der bereits angedeuteten Rolle, welche es in der Technik spielt, ein besonderes Interesse verdient, erschien es angebracht, diese Lücken auszufüllen. Weiterhin war es mit Rücksicht auf die Differenz in den Arbeiten Girans und von Bezolds wünschenswert, zu untersuchen, welche Maxima die Schmelzpunktskurve der Mischungen aus P_4S_3 und P_2S_5 aufweist, welche Verbindungen also ihrer Zusammensetzung nach zwischen P_4S_3 (43,7 % S) und P_2S_5 (72,1 % S) liegen und ob Phosphorsulfide existieren, die mehr als 72,1 % Schwefel enthalten. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. A. Stock versuchte ich die Lösung dieser Aufgaben.

[1]) C. R. 142, 1045 (1906).

I. Untersuchungen über das Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3.

1. Das käufliche P_4S_3.

Bevor ich zu Versuchen zur Darstellung von reinem P_4S_3 schritt, prüfte ich das im Handel befindliche Präparat. Ich bezog dieses von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, in zugeschmolzenen Flaschen unter dem Namen »Phosphorsubsulfür«. Beim Öffnen der Flaschen zeigte sich, dass darin ein ziemlich hoher Druck herrschte. Das Produkt sah wenig einheitlich aus; es war gelb, mit zahlreichen dunkleren Teilchen durchsetzt; es roch sehr unangenehm nach Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff. Sein Schmelzpunkt lag bei 130—150° [1]). Kochte man es $^1/_2$ Stunde mit Wasser, so verlor es 11,6 % an Gewicht; der Schmelzpunkt stieg dadurch auf 140—163°; nach einstündigem Kochen mit Wasser erhielt ich aus dem Rohprodukt ein ziemlich scharf bei 170° schmelzendes Sulfid.

Zwei Analysen [2]) des rohen Präparates ergaben:

Substanz	$BaSO_4$	$Mg_2P_2O_7$	% S.	% P.	Summa
0,0963 g	0,3095 g	0,1902 g	44,1	55,0	99,1
0,0912 g	0,2940 g	0,1813 g	44,4	55,3	99,7
		Berechnet:	43,7	56,3	100,0

Das käufliche P_4S_3 konnte also keinen Anspruch auf Reinheit machen und eignete sich auch, zumal es ziemlich hoch im Preise steht, nicht als Ausgangsmaterial zur Gewinnung eines reinen Produktes. Da, wie gesagt, auch die älteren Darstellungsmethoden nicht recht brauchbar sind, so machte ich nun

---

[1]) Alle Schmelzpunkte in dieser Arbeit sind »korrigiert«.

[2]) Die Analysenmethoden sind weiter unten angegeben.

2. Eigene Versuche zur Darstellung von reinem P_4S_3.

Die Reinigung der Ausgangsmaterialien.

Als Materialien für meine Untersuchungen brauchte ich: Schwefel, roten Phosphor, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol. Alle diese Substanzen wandte ich nur in möglichst reinem Zustande an.

Der Schwefel war der von der Firma Kahlbaum als puriss. kryst. bezeichnete; er wurde fein gepulvert und bei 100° getrocknet.

Möglichst reinen roten Phosphor stellte ich mir her, indem ich den durch Phosphorsäure verunreinigten käuflichen Phosphor in Portionen von 100 g 24 Stunden lang mit etwa 500 ccm 7,5 prozentiger Natronlauge kochte, die Lauge durch Zentrifugieren entfernte, den Phosphor 24 Stunden mit Wasser kochte und dann so lange durch Zentrifugieren mit kaltem Wasser wusch, bis keine alkalische Reaktion im Waschwasser mehr wahrzunehmen war. Das Präparat wurde dann auf Tonplatten gestrichen, im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und schliesslich über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Analyse ergab:

Substanz: 0,1056 g, $Mg_2P_2O_7$: 0,3786 g, P : 99,8 %. Die gereinigten Materialien bewahrte ich in gut schliessenden Kappenflaschen auf.

Der Schwefelkohlenstoff wurde mit Chlorkalzium und Quecksilber geschüttelt, destilliert und in einer braunen Flasche über Phosphorpentoxyd aufgehoben.

Auch Benzol und Toluol destillierte ich und bewahrte sie über Natriumdraht auf. Als Vorversuche für die Darstellung des P_4S_3 stellte ich nun zunächst

Phosphorschwefelschmelzen verschiedener Zusammensetzung her, um zu sehen, welche sich am besten zur Gewinnung eines reinen P_4S_3 eignet.

Der erste Versuch wurde mit einer Mischung gemacht, die gemäss der Formel 4 P + 3 S zusammengesetzt war; sie bestand aus 6,2 g P und 4,8 g S. Ich pulverte die Substanzen ganz fein und mengte sie sorgfältig mit einem Pinsel. Es sei gleich hier bemerkt, dass es äusserst wichtig ist, stets nur fein gepulverte innige Mischungen zu verwenden, da sonst die Reaktion nicht gleichmässig verläuft. Etwa 3 g des Gemenges brachte ich in ein Reagenzglas, durch das ein schwacher Kohlendioxydstrom strich, und erhitzte vorsichtig, bis die

Reaktion eintrat. Darauf gab ich den übrigen Teil der Mischung in kleinen Portionen von je ungefähr 0,5 g nach und nach in das Glas, die dann sofort ohne weiteres Erhitzen reagierten. Nach dem Erkalten erhielt ich eine dunkle, zähe Masse, von der ein Teil in Schwefelkohlenstoff leicht löslich war und aus der Lösung beim Eindampfen in gelben Nadeln auskristallisierte. Der andere Teil der Schmelze wurde von Schwefelkohlenstoff nicht gelöst; er bestand aus rotem Phosphor, der nicht in Reaktion getreten war.

Diesen Versuch wiederholte ich, jedoch erhitzte ich die Schmelze, nachdem alles reagiert hatte, bis zur beginnenden Destillation. Beim Erkalten entstand so ein fester, dunkelbrauner Kuchen.

Einen solchen stellte ich nun aus 50 g Mischung her, zerkleinerte ihn und behandelte einen Teil davon 2 Stunden lang mit Schwefelkohlenstoff in einem Extraktionsapparat, wie er weiter unten beschrieben ist. Das Übrige zog ich bei Zimmertemperatur in einem Erlenmeyerkolben mit Schwefelkohlenstoff aus, und zwar wandte ich doppelt soviel Lösungsmittel an, als nötig war, um das Gewicht der Substanz an P_4S_3 zu lösen, wobei ich nach Lemoine annahm, dass 100 Teile Schwefelkohlenstoff 60 Teile P_4S_3 lösen. Vom Rückstand — er bestand nur aus rotem Phosphor — filtrierte ich ab, verdampfte die Hälfte des Lösungsmittels und liess das Gelöste auskristallisieren. Auch der im Extraktionsapparat gelöste Teil wurde zur Kristallisation gebracht. Beide Produkte hatten nach einmaligem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff den Schmelzpunkt 115—143°[1]). Die Ausbeute betrug 25 g, also nur 50 % der Theorie. Kristallisierte man das Sulfid noch einmal aus Schwefelkohlenstoff um, so stieg der Schmelzpunkt auf 156—162°.

Da die Ausbeute an P_4S_3 bei diesem Versuche so schlecht war, suchte ich sie zu verbessern, indem ich einen Überschuss an Phosphor zu dem Reaktionsgemisch gab; denn offenbar entzog sich, wenn berechnete Mengen angewandt wurden, ein Teil des Phosphors der Reaktion. Ich stellte daher eine Mischung von 7,4 g P und 4,8 g S her, d. h. mit 20 % mehr Phosphor, als sich aus der Schwefelmenge für P_4S_3 berechnete. Nach der Reaktion blieben 10,8 g Schmelze — 1,4 g gingen dnrch Sublimation, bei der Entfernung der Substanz aus dem Glase etc. verloren —, die 9,7 g P_4S_3 enthalten mussten.

[1]) Die Bedeutung der zwei für den Schmelzpunkt angeführten Zahlen wird später erörtert werden.

Die Substanz wurde zerkleinert, bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und der zurückgebliebene Phosphor solange mit dem Lösungsmittel gewaschen, bis dieses farblos blieb; die Lösung war dunkelgelb; ich liess sie fast zur Trockne verdampfen und befreite das dabei auskrystallisierende Sulfid durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge. Die Ausbeute betrug 6,6 g vom Schmelzpunkt 133—135°. Diese wurden jetzt aus 100 ccm Benzol umkrystallisiert und zur völligen Vertreibung des Lösungsmittels im Wasserstoffstrom getrocknet. Den Wasserstoff entwickelte ich in einem Kippschen Apparat aus Zink und Salzsäure, trocknete ihn mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd und leitete ihn dann solange durch das Glasrohr, das die Substanz enthielt, bis an der Ausströmungsöffnung kein Benzolgeruch mehr wahrgenommen werden konnte. Ich gewann so ein Produkt vom Schmelzpunkt 160—166°, der nach nochmaligem umkristallisieren des Präparates aus Benzol auf 166—169° stieg.

Durch diese Vorversuche hatte ich somit folgendes erfahren:

1. Zur Erzielung einer guten Ausbeute an P_4S_3 ist es nötig, einen ziemlich grossen Phosphorüberschuss anzuwenden.

2. Die Schmelze muss nach der Reaktion zur beginnenden Destillation erhitzt werden, da sie sonst beim Erkalten nicht fest wird.

Auf diese Erfahrung gestützt, setzte ich vier Parallelversuche an, die mich zu einer endgültigen Darstellungsmethode führen sollten. Ich wollte dabei noch untersuchen, ob es vielleicht günstig war, die eigentliche Reaktion bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen, und ob sie sich durch einen in ähnlichen Fällen oft wirksamen Zusatz von Jod beschleunigen liess. Ich bereitete eine Mischung von 26,4 g P und 13,6 g S, wandte also 50 % Phosphor im Überschuss an; für jeden Versuch benutzte ich 10 g.

Versuch 1: Die Substanz wurde in ein Reagenzglas gefüllt und ein langsamer Kohlendioxydstrom darüber geleitet. Das Gefäss wurde gleichmässig auf etwa 70° erwärmt und dann das Gemenge am obersten Rande mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners erhitzt, bis Reaktion eintrat, die sich von selbst durch die ganze Masse oder wenigstens durch einen Teil derselben fortpflanzte; im letzteren Falle musste durch vorsichtiges Erwärmen nachgeholfen werden, damit alles reagierte. Darauf brachte ich die Schmelze zur beginnenden Destillation. Die Flüssigkeit hatte dann einen grünlichen Schimmer; nach dem Abkühlen erstarrte sie zu einem festen, dunkelbraunen, fast geruchlosen

Kuchen. Von den angewandten 10 g Mischung mussten bei quantitativem Reaktionsverlauf 7,8 g P_4S_3 entstanden sein und 2,2 g Phosphor nicht reagiert haben. Um zu untersuchen, wie weit das tatsächlich der Fall war, wurde die Schmelze gleich im Reagenzglase mit 13 ccm Schwefelkohlenstoff extrahiert, der ungelöste Phosphor auf einem Goochtiegel abfiltriert, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und gewogen: es waren genau 2,2 g. Die Schwefelkohlenstofflösung dampfte ich ein und gewann daraus 7,1 g krystallisierte Substanz, die nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom bei 115—163° schmolz; sie roch ganz schwach nach weissem Phosphor. Aus Benzol umkrystallisiert hatte sie den Schmelzpunkt 162—168°. Aus Gründen, die in einem späteren Teile dieser Arbeit besprochen sind, benutzte ich statt des bisher gebräuchlichen und auch von mir angewandten Kolbens für die Schmelzpunktsbestimmung von nun an einen besonders konstruierten Apparat, der ebenfalls weiter unten beschrieben ist[1]). Bei Benutzung dieses Apparates, der genauere Beobachtungen ermöglichte, ergab sich der Schmelzpunkt der aus Benzol umkrystallisierten Substanz zu 165—170°.

Versuch II: 10 g Mischung wurden im Schwefelsäurebad auf 200° erhitzt. Die Substanz befand sich in einem Reagenzglase, das soweit in das Bad eintauchte, dass die ganze Mischung sich unter dem Niveau der Säure befand. Ich beobachtete gleichzeitig die Temperatur im Bade und in dem Reaktionsgemisch. Bei etwa 120° schmolz der Schwefel; dann wurden folgende Temperaturen gemessen:

Bad	Mischung	Differenz
130°	132°	+ 2°
140°	147°	+ 7°
150°	158°	+ 8°
160°	170°	+ 10°
180°	193°	+ 13°
197°	213°	+ 16°
199°	215°	+ 16°
200°	214°	+ 14°

Bei 197° machte sich Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar; im übrigen liess sich das Stattfinden einer Reaktion nur daran erkennen, dass die Temperatnr der Mischung andauernd etwas höher war, als die des Bades. Nach dem Erkalten wurde die

[1]) Bei den Ausführungen über den Schmelzpunkt.

Schmelze ebenso wie bei Versuch I behandelt. In den Schwefelkohlenstoffauszug gingen dabei nur 2,0 g, die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels den Schmelzpunkt 215—270° zeigten. Offenbar ist hier grösstenteils ein anderes Phosphorsulfid entstanden. Der ungelöste Teil war schwefelhaltig, enthielt also sicher noch ein schwerlösliches Phosphorsulfid. Ich behandelte ihn deshalb mehrere Stunden lang im Extraktionsapparat mit Schwefelkohlenstoff, wobei ich noch 0,5 g eines hellgelben Körpers gewann, dessen Schmelzpunkt 215—260° auf ein unreines P_2S_5 hindeutete.

Die Bedingungen des Versuches II sind also, wie ja nach den früheren Experimenten zu erwarten war, zur Darstellung von P_4S_3 nicht zu gebrauchen.

Versuch III: Versuch I wurde wiederholt, jedoch mit der Abänderung, dass ich der Mischung 0,1 g Jod hinzufügte. Die Reaktion verlief dadurch etwas heftiger; sie pflanzte sich nach einmaligem Erhitzen am obersten Rande durch die ganze Masse fort. Die erkaltete, feste Schmelze liess sich leicht mit Schwefelkohlenstoff extrahieren; es blieben nur 2,6 g Rückstand. Der Schmelzpunkt des gelösten Teiles war 149—158°. 5 g davon kristallisierte ich aus Benzol um, sie schmolzen dann bei 157—164°. Nachdem dieses Produkt zwei Tage lang im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd gestanden hatte, zeigte sich an der Oberfläche ein schmutzigroter Beschlag, der auf einen Jodgehalt zurückzuführen war. Die Anwesenheit von Jod ergab sich auch aus dem Geruch der Substanz nach Jod und Jodwasserstoff. Eine Verbindung $P_4S_3J_2$ hat bereits Wolter[1]) isoliert.

Versuch IV: Ich wiederholte den Versuch II mit 0,1 g Jodzusatz. Das Schwefelsäurebad wurde auf 100° vorgewärmt und dann erst das Glas mit der Mischung eingeführt. Die Temperaturen in Bad und Gemisch waren diesmal:

Bad	Mischung	Differenz
142°	142°	0°
144°	145°	+ 1°
150°	155°	+ 5°
160°	169,5°	+ 9,5°
170°	189°	+ 19°
175°	Reaktion	—

[1]) Chemisches Zentralbl. 1907, II, 1, 439.

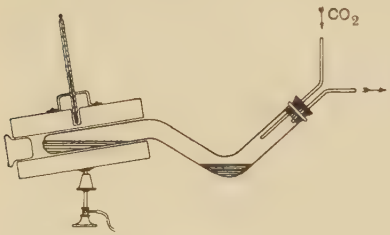
Als die Temperatur des Bades auf 175° gestiegen war, trat die ganze Masse in Reaktion, wobei sich ihre Temperatur nicht mehr feststellen liess, da das benutzte Quecksilberthermometer zersprang. Die Temperatur des Bades steigerte ich dann noch auf 200°. Beim Abkühlen erstarrte die Schmelze zu einem festen Kuchen. Bei der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gingen 7,1 g in Lösung. Die Substanz erschien nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auch nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd und Behandeln im Wasserstoffstrom noch feucht; ihr Schmelzpunkt war 93°—119°. Versuch II und IV zeigten also, dass der Jodzusatz zwar die Reaktion beschleunigte, aber sehr unreine Produkte entstehen liess. Nach alledem erschien mir nur Versuch I zur Darstellung grösserer Mengen P_4S_3 geeignet. Ich stellte etwa 50 g P_4S_3 nach dem dort angegebenen Verfahren her, nahm aber nur 25% Phosphor im Überschuss. Die Mischung bestand also aus 21,8 g S und 35,2 g P für 50 g P_4S_3. Nach der Extraktion des Schmelzkuchens mit Schwefelkohlenstoff erhielt ich 42 g Substanz vom Schmelzpunkt 120—150°. Dieses Produkt kristallisierte ich nun nicht sofort aus Benzol um, sondern reinigte es zunächst durch Behandeln mit Wasser.

Reinigung des rohen P_4S_3.

Da es sich beim P_4S_3 um die Reindarstellung einer gut kristallisierenden Substanz handelt, so lag es offenbar am nächsten, das rohe Produkt umzukristallisieren. Dieses Verfahren ist auch bei allen früheren Arbeiten angewendet worden, und zwar hat man als Lösungsmittel meist Schwefelkohlenstoff, in einigen Fällen auch Benzol gewählt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff hatte man ein P_4S_3 vom Schmelzpunkt 167° erhalten; ich selbst bekam nach dreimaliger Kristallisation ein Produkt, das bei 156 bis 162° schmolz. Ein viel reineres Präparat resultierte, als ich Benzol zum Umkristallisieren anwandte. P_4S_3 ist darin nämlich bedeutend schwerer löslich als in Schwefelkohlenstoff, man erhält aus Benzol leicht kleinere Kristalle, die nicht so viel Lösungsmittel einschliessen. Ich gewann auf diese Weise Produkte vom Schmelzpunkt 166 bis 170°. Sehr deutlich zeigte sich der Einfluss des angewendeten Lösungsmittels auf den Schmelzpunkt bei folgendem Versuch. Ein aus Benzol umkristallisiertes Präparat vom Schmelzpunkt 166—169° wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und dann das Lösungsmittel

wieder vollkommen abgedampft; das Sulfid begann jetzt bereits bei 162° zu schmelzen, was sicher auf einen geringen Gehalt der Kristalle an Schwefelkohlenstoff zurückzuführen war. Nach abermaligem Kristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt wieder auf 166 bis 169,5°.

Einigen Autoren diente zur Reinigung des rohen P_4S_3 die Destillation, trotzdem sie konstatiert hatten, dass das Sulfid dabei geringe Zersetzung erleidet. Ich prüfte diese Angaben mit reinstem P_4S_3 (Smp. 170—172°) nach. Die Substanz wurde an das geschlossene Ende eines Glasrohres von nebenstehender Form (Figur 1) gebracht und ein langsamer Kohlendioxydstrom in das Rohr geleitet. Dann erhitzte ich den hinteren Teil des Rohres in einem mit Thermometer versehenen Aluminiumblock. Bei 230° sublimierte etwas Substanz; bei 405° begann die Destillation. Nach einer Stunde befand sich etwa die Hälfte in dem vorderen Teile. Der Versuch wurde nun unterbrochen. Das Destillat war goldgelb, der Rückstand braun. Am Gasableitungsrohr liess sich während des Erhitzens Geruch nach Phosphor, Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff wahrnehmen. Der Rückstand roch nach Schwefelwasserstoff, das Destillat nach Phosphor und rauchte an der Luft. Beide schmolzen bei 163—168°, also erheblich schlechter als das Ausgangspräparat. Die Analysen ergaben:



Figur 1.

Rückstand:	0,1990 g Substanz	0,1858 g Substanz
	0,3990 g $Mg_2P_2O_7$	0,5992 g $BaSO_4$
	55,8 % P	44,3 % S.
Destillat:	0,1565 g Substanz	0,1863 g Substanz
	0,3164 g $Mg_2P_2O_7$	0,5976 g $BaSO_4$
	56,3 % P	44,0 % S.
Berechnet:	56,3 % P	43,7 % S.

Also auch die Destillation ist keine Methode, um wirklich reines P_4S_3 zu erhalten.

Ein recht günstiges Resultat ergab ein Verfahren, das sich auf das Verhalten von P_4S_3 gegen Wasser gründete. Schon Lemoine

hat festgestellt, dass dieses Phosphorsulfid beständiger gegen Wasser ist als die anderen. Diese Tatsache suchte ich nun bei der Reinigung des rohen Tetraphosphortrisulfides zu verwerten.

2,42 g des Handelspräparates (Smp. 130—150°) kochte ich 30 Minuten lang am Rückflusskühler mit 100 ccm Wasser. Nach dem Abkühlen filtrierte ich das Ungelöste quantitativ in einen Platingoochtiegel, wusch es mit kaltem Wasser aus und trocknete es im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd. Beim Kochen setzte sich ein weisslich-gelber Beschlag im Kühler ab, der, wie eine qualitative Prüfung ergab, aus Phosphor und Schwefel bestand. Das angewandte Wasser roch stark nach Schwefelwasserstoff und war etwas getrübt. Im Goochtiegel befanden sich 2,14 g Substanz; demnach sind 0,28 g oder 11,6 % durch das Kochen zerstört worden. Der Schmelzpunkt war auf 140—163° gestiegen.

Darauf stellte ich drei ähnliche Versuche mit reinerem P_4S_3 (Smp. 150—162°) an: Je 5 g wurden eine Stunde lang gekocht und wie oben behandelt; das Resultat war:

Versuch I: 4,7022 g Substanz, Verlust: 0,2954 g,
Ausbeute: 93,7 %.

Versuch II: 4,8520 g Substanz, Verlust: 0,2147 g,
Ausbeute: 95,6 %.

Beide Produkte schmolzen ziemlich scharf bei 170°. Neben dem Verhalten des P_4S_3 siedendem Wasser gegenüber prüfte ich, wie weit es durch Wasser von Zimmertemperatur zersetzt wurde.

1. 5 g unreines P_4S_3 (Smp. 133—160°) wurden fein gepulvert 18 Stunden lang mit 100 ccm kaltem Wasser gerührt, das suspendierte Sulfid dann mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff im Scheidetrichter ausgeschüttelt und die schwere Lösung von der wässrigen Schicht und dem Ungelösten getrennt. Die Lösung befreite ich durch zwölfstündiges Schütteln mit Phosphorpentoxyd von Feuchtigkeit. Das konnte unbedenklich geschehen, nachdem ich vorher festgestellt hatte, dass P_2O_5 sich weder in Schwefelkohlenstoff löst, noch damit irgendwie reagiert. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestilliert und die letzten Spuren im Vakuum verjagt. Die Ausbeute betrug 85 % der angewandten Substanz; der Schmelzpunkt des Produktes war 170—170,5°.

2. 10,0116 g so gereinigtes Sulfid wurden 30 Stunden lang mit 500 ccm Wasser gerührt. Der Verlust betrug dabei nur 0,0617 g, also 0,6 %. Das Wasser roch schwach nach Schwefelwasserstoff;

eine Prüfung auf Phosphorsäure ergab, dass die darin enthaltene Phosphormenge sehr gering war. 0,25 g des zurückgewonnenen Produktes übergoss ich mit etwas Schwefelkohlenstoff; sie lösten sich darin bis auf geringe Flocken, die wohl Phosphorsäure waren. Der Schmelzpunkt war jetzt 169—172°. Durch Umkristallisieren dieses Produktes aus Schwefelkohlenstoff sank er wieder etwas, nämlich auf 169—171°.

3. 10,0098 g P_4S_3 von derselben Reinheit, wie das zum vorigen Versuch benutzte, wurden drei Tage lang mit 500 ccm Wasser geschüttelt. Der Verlust betrug 0,1910 g, also 1,9 %. Der Schmelzpunkt der gewonnenen Substanz lag bei 170,5—171,5°.

Durch kaltes Wasser wird also P_4S_3 nur sehr langsam zersetzt.

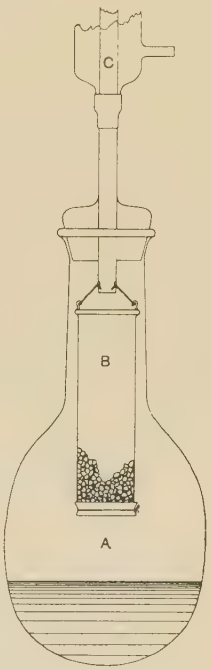
Auf Grund dieser Versuche diente mir fortan das Wasser zur Reinigung des rohen Sulfides. Zuerst wandte ich dabei eintägige Behandlung mit Wasser von Zimmertemperatur an; später jedoch zog ich es vor, in die Suspension des Rohproduktes in wenig Wasser eine Stunde lang einen kräftigen Strom gereinigten Wasserdampfes einzublasen. Als ungünstig erwies es sich, die Lösung des rohen P_4S_3 in Schwefelkohlenstoff mit Wasser zu behandeln, da die Verluste dadurch sehr vergrössert wurden; sie betrugen nach 24 stündigem Rühren mit kaltem Wasser etwa 7 %.

Die bei diesen Untersuchungen über die geeignete Zusammensetzung der Phosphorschwefelmischung und über die Methoden zur Reinigung des Rohproduktes gemachten Erfahrungen führten nun zu folgender

3. Vorschrift für die Darstellung von reinem P_4S_3.

Phosphor und Schwefel werden entsprechend der Gleichung $4\,P + 3\,S = P_4S_3$ mit einem Zuschlag von 25 % überschüssigem Phosphor sorgfältig gemischt; je 40 bis 50 g Mischung bringt man in einem Reagenzglase unter Einleiten von Kohlendioxyd zur Reaktion, indem man die Substanz am obersten Rande erhitzt und nach Eintritt der Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen nachhilft, bis alles reagiert hat. Es ist ratsam, das Reagenzglas vorher mit der russenden Flamme auf etwa 100° vorzuwärmen, um ein Zerspringen zu verhüten. Nach vollendeter Reaktion erhitzt man die Schmelze gerade bis zu beginnender Destillation und lässt sie dann im Kohlendioxydstrom erkalten. Nun kann man mehrere so erhaltene Schmelzkuchen

zusammen zerkleinern und mit Schwefelkohlenstoff (für 100 g Substanz 200 g Lösungsmittel) in einem Erlenmeyerkolben extrahieren. Vom Rückstand dekantiert man ab und wäscht ihn mit Schwefelkohlenstoff aus. Durch Eindampfen der Lösung erhält man ein rohes P_4S_3, das bei etwa 130—150° schmilzt. Die Ausbeute beträgt ca. 95 % der Theorie. Je 100 g gepulvertes Rohprodukt überschüttet man in einem 1 l-Rundkolben mit 200 ccm Wasser und leitet eine Stunde lang einen Wasserdampfstrom durch die Flüssigkeit, den man vorher zur Reinigung durch einen leeren Kolben streichen lässt. Die Substanz muss durch den Dampfstrom in kräftiger Bewegung gehalten werden. Nach beendeter Operation dekantiert man die Hauptmenge des Wassers und nimmt das Sulfid in einem Scheidetrichter mit Schwefelkohlenstoff auf. Die Lösung lässt sich leicht von der wässerigen Schicht und den ungelösten Verunreinigungen trennen. Man trocknet sie durch zwölfstündiges Schütteln mit Phosphorpentoxyd und destilliert dann den Schwefelkohlenstoff ab, zuerst auf dem Dampfbade bis zur Bildung einer krystallinischen Haut, den Rest im Vacuum der Wasserstrahlpumpe. Aus 100 g Rohprodukt erhält man so 98 g eines Präparates vom Schmelzpunkt 169—171,5°. Dieses enthält noch etwas Schwefelkohlenstoff und muss davon durch Umkrystalisieren aus Benzol befreit werden. Das geschieht in einem Extraktionsapparat, wie ihn Figur 2 zeigt. Er besteht aus dem etwa 700 ccm fassenden, birnenförmigen Kolben A, der 300 ccm Benzol enthält. Die Hülse B ist ein etwa 10 cm langes, 4 cm weites Glasrohr, das unten mit gehärtetem Filtrierpapier zugebunden und oben mit Häkchen versehen ist, an welchen es mittelst Aluminiumdrähten in Löchern des Kühlerrohres C befestigt werden kann. Die Hülse nimmt 80—100 g der umzukrystallisierenden Substanz auf. Der Kühler ist auf dem Kolben A aufgeschliffen. Man lässt das Benzol so lange sieden, bis alle Substanz bis auf einen etwa bleibenden geringen Rückstand aus der Hülse herausgelöst ist, was bei 100 g P_4S_3 ungefähr 6 Stunden dauert. Das reine Produkt krystallisiert im Kolben A



Figur 2.

aus. Nach dem Abkühlen trennt man es durch Filtrieren auf eine Porzellanfilterplatte an der Wasserstrahlpumpe vom Lösungsmittel. Dabei muss man besonders darauf achten, dass die Substanz nicht durch starkes Verdampfen des Benzols zu sehr abgekühlt wird, damit sich nicht etwa Wasser aus der Luft darauf niederschlägt. Die letzten Spuren des Benzols verjagt man durch Überleiten eines scharf getrockneten Wasserstoffstromes über das Sulfid, bis der Geruch verschwunden ist. Die Ausbeute an reinster Substanz vom Schmelzpunkte 171—172,5° beträgt 92 % des Rohproduktes Durch Einengen der Mutterlauge kann man noch 5 bis 7 % eines etwas weniger reinen Materials gewinnen.

Auf den ursprünglich angewandten Schwefel bezogen, ist die Ausbeute an reinem P_4S_3 nach dieser Methode ca. 85 % der Theorie.

4. Analysenmethoden.

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels und Phosphors im P_4S_3 muss dieses in Schwefelsäure und Phosphorsäure übergeführt werden. Die Oxydation geschieht mit Brom und starker Salpetersäure. Zur Phosphorbestimmung kann man diese in einem offenen, enghalsigen Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt vornehmen. Man gibt etwa 0,2 g Substanz in den Kolben, überschüttet sie mit einigen Kubikzentimetern Wasser und fügt zuerst vorsichtig rauchende Salpetersäure und dann einige Tropfen Brom hinzu. Dabei kühlt man den Kolben mit Eiswasser, um zu vermeiden, dass die Reaktion zu stürmisch verläuft, das Brom schnell verdampft und Substanz verspritzt. — Man kann jedoch die Oxydation auch im geschlossenen Rohr vornehmen. Man wägt etwa 0,2 g in einem Röhrchen ab und bringt dieses dann in ein Schiessrohr, das 2 ccm conc. Salpetersäure und etwas Brom enthält. Man schliesst das Rohr und lässt die Oxydation zunächst bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, indem man durch Neigen des Rohres die Salpetersäure zu dem Sulfid fliessen lässt. Ist die Reaktion vorüber, so öffnet man das Schiessrohr, erwärmt es dann offen mehrere Minuten im Wasserbad auf 100° und schmilzt es bei dieser Temperatur wieder zu. Dann erhitzt man es acht Stunden lang auf 180°.

Der Schwefel lässt sich nur durch Oxydation im geschlossenen Rohr bestimmen. Beim Operieren im Erlenmeyerkolben geht Schwefeldioxyd fort, sodass die Werte stets zu niedrig ausfallen.

Die Phosphorsäure bestimmte ich nach der Methode von Schmitz[1]). Die Schwefelsäure wurde entweder aus wässriger Lösung durch sehr langsames Zusetzen von fünfprozentiger Baryumchloridlösung gefällt[2]), oder ich verfuhr nach den Angaben von Rupp[3]), indem ich fein gepulvertes Baryumnitrat gleich in das Aufschlussrohr gab.

Will man Phosphor und Schwefel in einem Aufschluss bestimmen, so oxydiert man im Schiessrohr, ohne Baryumsalz hinzuzufügen; man wendet dann 0,4 g Substanz an.

Bei den folgenden Analysen von P_4S_3 habe ich den Phosphor durch Oxydation im Erlenmeyerkolben, den Schwefel nach der Methode von Rupp bestimmt.

Analyse 1.	Substanz:	0,2041 g	Substanz:	0,1922 g
	$Mg_2P_2O_7$:	0,4153 g	$BaSO_4$:	0,6120 g
	P:	56,6 %	S:	43,7 %
Analyse 2.	Substanz:	0,1376 g	Substanz:	0,1939 g
	$Mg_2P_2O_7$:	0,2768 g	$BaSO_4$:	0,6162 g
	P:	56,0 %	S:	43,6 %
Berechnete Werte:	P:	56,3 %	S:	43,7 %

5. Eigenschaften des Tetraphosphortrisulfids.

Nachdem ich nach der oben beschriebenen Methode eine grössere Menge eines so reinen P_4S_3 hergestellt hatte, wie es früher noch nicht erhalten worden war, bestimmte ich die physikalischen Konstanten dieses Körpers, die in der Literatur verschieden oder unzureichend angegeben sind (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Löslichkeit und Spektrum der Lösung) und untersuchte auch die bei Lemoine erwähnte Einwirkung von Alkalilösung auf ihn genauer.

Der Schmelzpunkt.

Gleich bei den ersten Bestimmungen, die ich über den Schmelzpunkt des Tetraphosphortrisulfides vornahm, kam ich zu der Ansicht, dass er sich durch eine Temperaturangabe nur unvollkommen kennzeichnen liess. Ich hielt es vielmehr für vorteilhaft, zwei Temperaturen zu beobachten, und zwar den Punkt des ersten Feuchtwerdens der Masse und den Punkt, bei dem das letzte feste

[1]) Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. II (1907), S. 327.
[2]) Daselbst, S. 353.
[3]) Chem. Zentralbl. 1908, II.

Teilchen in der Schmelze verschwindet. Bei späteren Untersuchungen beobachtete ich sogar drei Punkte; die Bedeutung dieser und die Gründe dafür sollen noch erläutert werden.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung selbst stellten sich verschiedene Schwierigkeiten heraus. Bei einer Bestimmung, die in einem gewöhnlichen Schmelzpunktskolben vorgenommen wurde, beobachtete ich folgende Erscheinungen: Bei 150° sublimierte etwas von der Substanz in den kälteren aus der Schwefelsäure herausragenden Teil des Schmelzpunktsröhrchens; die Masse war trübe, zähflüssig und schmolz nicht zusammen. Die Trübung führte ich darauf zurück, dass das P_4S_3 sich in der Nähe des Schmelzpunktes zersetzte, es spaltete Phosphor ab, wodurch eine schwefelreichere Verbindung entstand, die höher schmolz und deshalb in dem flüssigen P_4S_3 suspendiert blieb.

Diese Erscheinungen veranlassten mich, die Benutzung eines geeigneteren Apparates zur Bestimmung des Schmelzpunktes zu versuchen. Ein 1 l fassendes Becherglas wurde mit einem dreifach durchbohrten Deckel aus Asbestpappe verschlossen. Durch eine Bohrung führte ein durch eine Wasserturbine getriebener Rührer, durch die zweite ein Normalthermometer und durch die dritte, die sich möglichst dicht neben der zweiten befand, das Röhrchen mit der Substanz. Dieses war 0,4 cm weit und so lang, dass sein Ende nur etwa 2 cm vom Boden des Becherglases entfernt war; die Substanz füllte es ungefähr 2 cm hoch an. In das Röhrchen wurde durch eine Kapillare ein Kohlendioxydstrom bis auf die Substanz geleitet. Der Apparat hatte den Vorteil, dass die Temperatur gleichmässig war und langsamer gesteigert werden konnte, als in dem kleinen Kölbchen; ferner war durch die Fernhaltung der Luft und der Schwefelsäuredämpfe von der Substanz die Möglichkeit der Zersetzung geringer.

Die Vorgänge beim Schmelzen des Sulfides liessen sich jetzt besser beobachten; jedoch erhielt ich auch noch keine vollkommen klare Schmelze. Ich konnte nun tatsächlich eine Abspaltung von weissem Phosphor aus dem P_4S_3 feststellen. Ich leitete nämlich, als die Substanz flüssig war, das Kohlendioxyd bis auf den Boden des Röhrchens, so dass es also die Schmelze durchstrich; das entweichende Gas roch dann sehr deutlich nach Phosphor.

Ein klar geschmolzenes P_4S_3 erhielt ich erst, als ich evacuierte Schmelzpunktsröhrchen anwandte, die so kurz waren, dass sie ganz

in die Schwefelsäure eintauchten. Ein Entweichen von Phosphordampf war unter diesen Umständen ausgeschlossen. Über den Schmelzpunkt des Tetraphosphortrisulfides selbst ist folgendes zu sagen: Er liegt nicht, wie man bisher annahm, bei 166° (Ramme, von Bezold) oder 167° (Isambert, Giran), sondern das frisch dargestellte Produkt zeigt bei 171° die ersten Spuren des Feuchtwerdens, bei 171,5° sintert es zusammen, und bei 172,5° ist es vollständig geschmolzen.

Wird das P_4S_3 längere Zeit (in zugeschmolzenen Gefässen) aufbewahrt, so ändert sich der Schmelzpunkt etwas, es beginnt dann bei 169° feucht zu werden, sintert bei 171° zusammen und ist bei 171,5° bis 172° geschmolzen. Zweifellos zersetzt sich das Sulfid etwas mit den Spuren Feuchtigkeit, welche dem Glase anhaften, worauf auch der Umstand hindeutet, das in Flaschen, in denen drei Monate lang P_4S_3 eingeschmolzen war, ein geringer Überdruck herrschte.

Der Siedepunkt.

Den Siedepunkt des Tetraphosphortrisulfides ermittelte ich mit Hilfe des Le Chatelierschen Pyrometers. Zur Ausführung des Versuches diente folgender einfache Apparat. Ein an einer Seite zugeschmolzenes Glasrohr von 20 cm Länge und 2 cm Weite wurde mit dem geschlossenen Ende $2^1/_2$ cm weit durch eine Asbestplatte gesteckt. Über der Platte erhob sich ein 10 cm hoher, 0,5 cm dicker, eng an dem Glasrohr anliegender Mantel aus Asbestpapier. In das Rohr wurden 10—15 g Substanz (Smp. 171—171,5 — 172,5) gegeben, und zwar soviel, dass sie in geschmolzenem Zustande noch über die Asbestplatte reichte. Oben war das Rohr mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen, durch dessen eine Bohrung lose ein Kapillarröhrchen zum Einleiten von Kohlendioxyd und durch dessen andere, in der Mitte befindliche Bohrung ein sehr dünnwandiges Glasröhrchen führte, in dem sich das Thermoelement befand. Dieses Röhrchen war so eng gewählt, dass das Thermoelement gerade hineinpasste, damit keine störende Luftzirkulation darin stattfinden konnte. Die Lötstelle des Thermoelements stiess auf den Boden des Röhrchens, der sich etwa 4 cm über der geschmolzenen Substanz befand. Die Verbindungsklemmen zwischen Thermoelement und den zum Pyrometer führenden Leitungsdrähten wurden durch Eiswasser auf 0° gehalten. Zum Erhitzen diente ein Teclubrenner.

Bevor der Siedepunkt des P_4S_3 bestimmt wurde, eichte ich das Pyrometer, indem ich eine Bestimmung des Siedepunkts von Schwefel vornahm; dieser soll nach R. Rothe[1]) bei 760 mm Druck bei 445° liegen. Die Skala des Pyrometers stellte ich also, während der Schwefel siedete, so ein, das der Zeiger genau 445° zeigte.

Als Siedepunkt des P_4S_3 ergab sich bei zwei Versuchen mit verschiedenen Präparaten 407—408° bei 760 mm Barometerstand. Dieser Punkt blieb unverändert, wenn man das Sulfid nach vorhergehender Abkühlung auf etwa 200° noch einmal zum Sieden brachte.

Während des Versuches entwichen reichlich Phosphordämpfe; der Schmelzpunkt der Substanz hatte sich durch das Sieden merklich verschlechtert, er war auf 161—168—170° gesunken. Das ist wieder ein Beweis dafür, dass sich dass P_4S_3 bei höherem Erhitzen zersetzt.

Die Dichte.

Die Dichte des P_4S_3 wurde nach der Schwebemethode mit der Thouletschen Flüssigkeit, einer wässerigen Lösung von Quecksilberkaliumjodid, bestimmt. Die Substanz wurde in Form von kleinen, durch Zusammenschmelzen in einem engen Röhrchen hergestellten Stückchen und auch als Pulver in die Flüssigkeit, deren spez. Gew. bei 17° vorher mittels eines Aräometers festgestellt worden war, hinein geworfen. Bei einer Dichte der Flüssigkeit von 2,02 schwamm das Sulfid auf der Oberfläche, bei 2,03 blieb es in der Schwebe, und bei 2,04 sank es vollkommen zu Boden. 2,03 ist also als spez. Gew. des P_4S_3 zu betrachten. Man durfte das Sulfid besonders in Pulverform nicht zu lange vor der Beobachtung in die Thouletsche Flüssigkeit geben, weil es damit unter Bildung eines Körpers von grösserer Dichte reagiert; vermutlich nimmt es Jod aus der Lösung auf.

Die Löslichkeit von P_4S_3 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Als Lösungsmittel für das Tetraphosphortrisulfid wurden bei der Darstellung Schwefelkohlenstoff und Benzol verwendet, es war daher von Interesse, die Löslichkeit des Sulfides in diesen Flüssigkeiten zu bestimmen. Ich ermittelte diese Konstante für Schwefelkohlenstoff bei 17°, 0° und —20°; für Benzol bei 17° und 80° (Siedep. des Benzols) Ausserdem stellte ich noch die Löslichkeit in Toluol bei 17° und

---

[1]) Landolt u. Börnstein, Phys. chem. Tab. 1905, S. 263.

111° (Siedep. des Toluols) fest, um zu sehen, ob dieses vielleicht dem Benzol als Lösungsmittel für P_4S_3 vorzuziehen wäre.

Die Löslichkeit des Sulfides in siedendem Schwefelkohlenstoff ist sehr gross; ihr Zahlenwert ist unwichtig, da P_4S_3 schon bei Zimmertemperatur in Schwefelkohlenstoff so leicht löslich ist, dass man dieses Lösungsmittel zum Umkrystallisieren und zu anderen Zwecken nicht heiss anzuwenden braucht.

1. Die Löslichkeit von P_4S_3 in Schwefelkohlenstoff bei 17°: 15 g P_4S_3 wurden in einer Stöpselflasche 24 Stunden lang mit 10 g Schwefelkohlenstoff geschüttelt und von der Lösung etwa 5 g in ein ca. 10 ccm fassendes gewogenes Kölbchen mit eingeschliffenem Stopfen gegeben und gewogen. Das Lösungsmittel verdampfte ich dann durch Evacuieren und stellte das Gewicht des Kölbchens mit dem Rückstand fest. Der übrige Teil der Lösung wurde nochmals 24 Stunden lang geschüttelt und eine zweite Löslichkeitsbestimmung in derselben Weise ausgeführt. Zu einem dritten Versuche stellte ich eine warme Lösung von 15 g P_4S_3 in 10 g Schwefelkohlenstoff her und schüttelte diese nach dem Abkühlen auf 17° ebenfalls einen Tag lang. Die Ergebnisse der drei Bestimmungen waren:

	I.	II.	III.
Angewandte Substanz:	2,428 g	2,787 g	3,207 g
Zur Lösung der Substanzmenge erforderlicher CS_2:	2,434 g	2,861 g	3,271 g
1 g P_4S_3 braucht zur Lösung CS_2:	1,0 g	1,0 g	1,0 g

d. h. die Löslichkeit von P_4S_3 in Schwefelkohlenstoff ist 1 : 1.

2. Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff bei 0°: 10 g P_4S_3 löste ich in 10 g Schwefelkohlenstoff und kühlte die Lösung in einem Reagenzglase durch Eiswasser, das sich in einem Dewerschen Gefässe befand, fünf Stunden lang unter Umschütteln auf 0° ab. Von der kalten Lösung gab ich einen Teil in das beim vorigen Versuch beschriebene Kölbchen und verfuhr in derselben Weise wie dort. Den anderen Teil kühlte ich noch drei Stunden lang und benutzte ihn dann zu einer Kontrollbestimmung. Die Werte waren:

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,411 g	0,246 g
Zur Lösung erforderlicher Schwefelkohlenstoff:	1,527 g	0,920 g

	I.	II.
1 g P_4S_3 brancht zur Lösung CS_2:	3,7 g	3,7 g;

also ist die Löslichkeit von P_4S_3 in Schwefelkohlenstoff bei 0° 1 : 3,7.

3. Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff bei —20°. Diese Bestimmung wurde ebenso ausgeführt wie die bei 0°, in dem Dewergefäss befand sich eine Kältemischung von Kochsalz und Eis. Zwei Versuche ergaben:

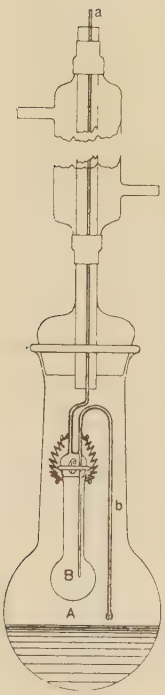
	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,504 g	0,304 g
Zur Lösung erforderlicher CS_2:	4,522 g	2,746 g
1 g P_4S_3 braucht zur Lösung:	9,0 g	9,0 g

Die Löslichkeit von P_4S_3 in Schwefelkohlenstoff bei — 20° ist demnach 1 : 9.

4. Die Löslichkeit in Benzol wurde ebenso bestimmt, wie die in Schwefelkohlenstoff bei 17°.

Angewandte Substanz:	0,138 g	0,129 g
Zur Lösung erforderliches C_6H_6:	5,531 g	5,551 g
1 g P_4S_3 brauchen zur Lösung:	40 g	43 g

Also ist die Löslichkeit: 1 : 40.



Figur 3.

5. Zur Bestimmung der Löslichkeit beim Siedepunkte des Lösungsmittels benutzte ich beistehend abgebildeten Apparat (Figur 3). Er bestand aus drei Teilen: Dem Kolben A mit dem aufgeschliffenen Kühler, dem Kölbchen B, das auch schon zu den obigen Versuchen diente, und der Saugvorrichtung C, deren Konstruktion aus der Zeichnung ersichtlich ist. In den Kolben A wurde das Lösungsmittel gegeben und etwas mehr P_4S_3, als dieses bei Siedetemperatur zu lösen vermochte. Über der siedenden Flüssigkeit befand sich das Kölbchen B mit der Saugvorrichtung C, die oben am Kühler durch ein Korkstückchen festgehalten wurde. Nachdem die Flüssigkeit etwa 30 Minuten gesiedet hatte, senkte man die Saugvorrichtung soweit, dass das Rohr b, das unten mit gut getrockneter Watte verstopft war, in die Lösung eintauchte. Dann wurde oben am Rohr a gesaugt, so dass Flüssigkeit in das Kölbchen stieg. Dieses wurde dann aus dem Apparat entfernt und sogleich mit dem Glasstopfen verschlossen. Nachdem die Lösung darin abgekühlt war, geschah die weitere Behandlung analog den Versuchen bei Zimmertemperatur:

Für die Löslichkeit in Benzol bei 80° ergab sich so:

Angewandte Substanz:	0,534 g	0,426 g
Zur Lösung erforderliches Benzol:	4,940 g	3,958 g
1 g P_4S_3 braucht zur Lösung C_6H_6:	9,3 g	9,3 g;

die Löslichkeit ist also 1 : 9,3.

6. Die Löslichkeitsbestimmung in Toluol bei 17° lieferte die Werte:

Angewandte Substanz:	0,141 g	0,115 g
Zur Lösung erforderliches Toluol:	4,576 g	5,551 g
1 g P_4S_3 braucht zur Lösung:	32 g	32 g

demnach ist die Löslichkeit: 1 : 32.

7. Löslichkeit in Toluol bei Siedetemperatur (111°):

Angewandte Substanz:	0,695 g	0,702 g
Zur Lösung erforderliches Toluol:	4,622 g	4,517 g
1 g P_4S_3 braucht zur Lösung:	6,7 g	6,4 g

Die Löslichkeit ist also ca. 1 : 6,5.

Die spektroskopische Untersuchung

Einer kalt gesättigten Lösung von P_4S_3 in Schwefelkohlenstoff ergab, dass durch diese Lösung das Spektrum von der Mitte des blauen Teiles an nach der violetten Seite hin ausgelöscht wird.

Das Verhalten von Tetraphosphortrisulfid gegen Alkali.

Übergiesst man P_4S_3 mit Kali- oder Natronlauge, so löst es sich darin unter Entwicklung eines stark nach Phosphorwasserstoff riechenden Gases auf. Schon Lemoine hat festgestellt, dass dieses Gas aus Phosphorwasserstoff und Wasserstoff besteht. Lässt man sehr starke Alkalilösung einwirken, so dass die Reaktion sehr heftig verläuft, so erhitzt sich die Flüssigkeit so sehr, dass das Gas sich entzündet.

Als ersten Versuch zur genaueren Untersuchung dieser Vorgänge zersetzte ich das Sulfid in der Wärme durch Kaliumkarbonatlösung. Ein 200 ccm fassender Destillierkolben wurde mit 0,5 g P_4S_3 und 50 ccm Wasser beschickt. Der Hals des Kolbens war mit einer Bleischlange umgeben und diente so als Kühler. Ich verdrängte die Luft aus dem Kolben durch Einleiten von Kohlendioxyd und liess dann mittels eines Tropftrichters Karbonatlösung zu der Substanz fliessen. Das entweichende Gas wurde in einem mit Kalilauge gefüllten Eudiometer aufgefangen. Aus 0,4789 g P_4S_3 und 5 g K_2CO_3 entwickelten sich 31,1 ccm Gas.

Einen zweiten Versuchstellte ich folgendermassen an. In ein mit Quecksilber gefülltes Messrohr brachte ich ein Stück P_4S_3 und eine Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Wasser. Dann erwärmte ich das Rohr mit Wasserdampf: Es fand eine starke Gasentwicklung statt, wobei auch Blasen aus der Mitte der Flüssigkeit aufstiegen. Die Kalilauge färbte sich intensiv gelb, die Substanz orange. Aus 0,1189 g P_4S_3 erhielt ich 8,4 ccm Gas.

Bei einem dritten Versuch wurde die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur mit starker Kalilauge (spez. Gew. 1,6) im Eudiometer zersetzt. Es fand eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung statt. Die Substanz und die Kalilauge färbten sich dunkelrot. Die Gasentwicklung dauerte noch an, als bereits alle Substanz gelöst worden war. Als nach mehreren Stunden keine Zunahme des Volumens mehr zu bemerken war, las ich das Gasvolumen ab. 1 ccm Kalilauge und 0,2173 g P_4S_3 hatten 37,3 ccm Gas entwickelt.

Auf 1 g P_4S_3 berechnen sich also nach Versuch I: 64,9, nach Versuch II: 70,7, nach Versuch III: aber 171,7 ccm Gas. Die grosse Differenz zwischen den beiden ersten und dem dritten Versuche rührt offenbar daher, dass bei I und II das Volumen sogleich nach der Auflösung der Substanz, bei III dagegen erst nach längerer Zeit abgelesen worden war, die Gasentwicklung war also bei I und II noch nicht beendet.

Das im Versuch III entwickelte Gas untersuchte ich nun qualitativ und quantitativ. Nach dem Geruch zu urteilen, musste es PH_3 sein oder wenigstens dieses Gas enthalten; es musste also ganz oder teilweise von Kupfersulfatlösung absorbiert werden.

Vor der Einführung der Kupferlösung war es nötig, die Kalilauge zu entfernen. Das geschah durch dreimaliges Auswaschen mit je 5 ccm luftfreiem Wasser. Alle diese Arbeiten nahm ich in einer Quecksilberwanne vor, deren Handhabung kürzlich durch A. Stock beschrieben wurde[1]); auch die Herstellung des luftfreien Wassers ist dort angegeben. Von den 37,3 ccm Gas wurden durch Kupfersulfat 6,2 ccm = 13,9 % absorbiert, waren also PH_3; der übrige Teil des Gases verbrannte beim Anzünden mit blauer Flamme, schien also Wasserstoff zu sein.

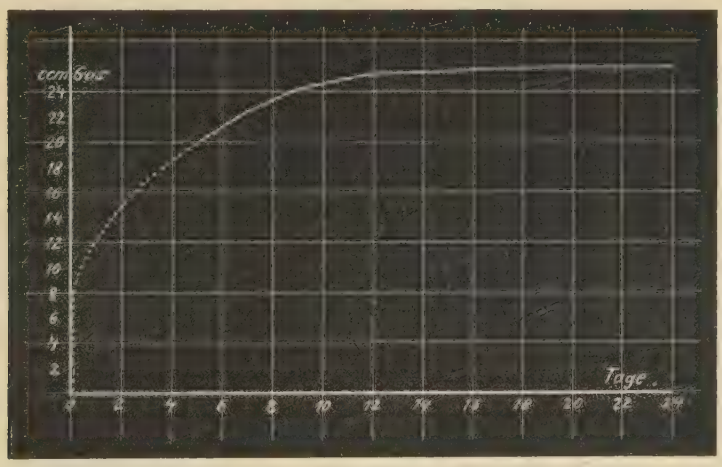
Ich setzte einen neuen Versuch in derselben Weise mit 0,1976 g Substanz an und beobachtete das entwickelte Gasvolumen erst nach

1) Ber. 41,3834 (1908).

vier Tagen; es waren 46,1 ccm, am fünften Tage hatte es sich auf 46,4 ccm vermehrt, nach acht Tagen waren 47,3 ccm Gas vorhanden. Nun wurde, wie bei dem vorigen Versuch, nach der Entfernung der Kalilauge Kupferlösung in das Messrohr eingeführt. Nach dem Auswaschen des Alkalis waren noch 45,4 ccm Gas vorhanden, davon absorbierte die Kupferlösung innerhalb 24 Stunden 4,3 ccm = 9,5 %.

Um zu untersuchen, ob etwa eine Reaktion zwischen PH_3, und der angewandten Kalilauge eintrat, liess ich reinen PH_3, von dem eine Probe von Kupfersulfat vollkommen absorbiert wurde, in einem Eudiometer drei Tage lang über starker Kalilauge (224 KOH auf 100 H_2O) stehen und las das Volumen täglich ab. Es veränderte sich nicht merklich, und nach der Entfernung der Lauge wurde das Gas von Kupfersulfat noch gänzlich absorbiert. Es seien noch die Zahlen einiger weiterer Zersetzungsversuche angeführt:

1. 0,1072 g P_4S_3 und 1,5 ccm Kalilauge von derselben Konzentration wie die eben benutzte hatten nach fünf Tagen 20,0 ccm Gas entwickelt; die Gasentwicklung schritt dann fort, wie es beistehende Kurve veranschaulicht. Auf der Abszisse ist die Zeit in Tagen aufgetragen, auf der Ordinate sind die Volumina bezeichnet.



Figur 4.

Die Gasentwicklung ging zuerst ziemlich schnell vor sich und wurde von Tag zu Tag schwächer, die Kurve zeigt, dass vom 16. Tage ab das Volumen konstant blieb. Nach 25 Tagen waren es 25,9 ccm. 5,1 ccm davon wurden abgefüllt und mit 1 ccm

Kupferlösung zusammengebracht: es wurden 0,6 ccm = 11,8 % absorbiert.

2. 0,1482 g P_4S_3 lieferten 35,8 ccm Gas; nach dem Auswaschen waren davon noch 33,1 vorhanden, von denen die Kupferlösung 2,2 ccm = 6,6 % absorbierte. 6,8 ccm von dem zurückgebliebenen Gase mischte ich mit 5,1 ccm Sauerstoff und brachte das Gemenge durch den elektrischen Funken zur Explosion. Nach der Reaktion befanden sich im Rohr noch 1,8 ccm Gas, die von alkalischer Natriumhydrosulfitlösung absorbiert wurden, also reiner Sauerstoff waren. Zur Explosion waren also 3,3 ccm Sauerstoff verbraucht worden, so dass das zu analysierende Gas reiner Wasserstoff war.

Folgende Tabelle fasst das Ergebnis der drei letzten Versuche zusammen:

g Substanz	Entw. Gasvol.	Gasvol. vor Absorption	Vol. PH_3 ccm	% PH_3	0,1 g P_4S_3 entwickeln ccm Gas
0,1976	47.3	45,4	4,3	9,5	23,9
0,1072	25,9	5,1	0,6	11,8	24,1
0,1482	35,8	33,1	2,2	6,6	24,2

Da sich, wie aus diesen Versuchen hervorging, ein Drittel des Gasgemisches in den ersten Stunden entwickelte, während noch ungelöste Substanz vorhanden war, stellte ich noch einige Experimente an, die zeigen sollten, welches von den beiden Gasen zuerst entsteht.

1. In 10 ccm 15prozentiger Natronlauge löste ich 1 g P_4S_3 und gab 5,5 ccm von der Lösung in ein Messrohr über Quecksilber. Erst nach fünf Wochen war das Volumen konstant = 7,2 ccm; 3,7 ccm davon = 51,4 % wurden von Kupfersulfat absorbiert; die übrigen 3,5 ccm brachte ich mit Sauerstoff zur Explosion; sie erwiesen sich als Wasserstoff.

2. und 3. Je 1 g P_4S_3 wurde in 10 ccm Natronlauge gelöst und 7 ccm von jeder Lösung in Messröhren gefüllt. Nach einem Monat waren die Volumina konstant und zwar bei Versuch 2 9,7 und bei 3 8,7 ccm. Der Unterschied rührte daher, dass beim Versuch 3 mehr Gas während der Auflösung der Substanz entwich. Nach dem Auswaschen des Gases behielt ich bei 2 8,4 ccm, bei 3 6,8 ccm im Rohr. Die Absorption durch Kupfersulfat betrug bei 2 4,5 ccm = 48,4 %, bei 3 2,4 = 35,3 %.

Folgende Tabelle enthält die Resultate:

ccm Flüssigkeit	Gasvol. ccm	Vor Absorption noch vorhanden	PH_3 Vol	% PH_3	0,1 g P_4S_3 entwickelten ccm Gas
5,5	7,2	7,2	3,7	51,4	1,2
7,0	9,7	8,4	4,5	48,4	1,4
7,0	8,7	6,8	2,4	35,3	1,2

Es entwickelte sich also bei der Zersetzung von P_4S_3 mit Alkali zuerst hauptsächlich Wasserstoff. Die entwickelte Gesamtgasmenge war bei allen Versuchen ungefähr gleich; die quantitative Zusammensetzung des Gases wechselte jedoch.

Im Anschluss an diese Versuche probierte ich, das Produkt zu isolieren, das bei der Auflösung des Sulfides in der Lauge blieb. Säuerte man die Lösung mit Salzsäure an, so fiel ein schöner, gelber, flockiger Niederschlag aus, der sich bald zu Boden setzte. Die angesäuerte Lösung entfärbte blaues Lackmuspapier. Bei einer Lösung, die ich erst $^1/_2$ Stunde nach der Auflösung ansäuerte, war der Niederschlag bedeutend geringer und bildete sich erst beim Erwärmen. Auch Lackmustinktur wurde durch die angesäuerte Lösung gelb gefärbt; machte man mit Ammoniak oder Natronlauge alkalisch, so trat die blaue Farbe wieder auf, die bei abermaligem Ansäuern erst in rot und dann wieder in gelb überging.

Die Isolierung des gelben Körpers misslang mir. Ich benutzte 10 g P_4S_3, die ich unter Kühlung mit Eis in kleinen Portionen von ca. 1 g nach und nach in 100 ccm 15 prozentiger Natronlauge eintrug. Die Lösung wurde ebenfalls unter Kühlung vorsichtig mit 24 prozentiger Salzsäure angesäuert und der Niederschlag von der Flüssigkeit durch Zentrifugieren getrennt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Die Ausbeute war jetzt schon sehr klein, und als das Produkt noch 12 Stunden im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure gestanden hatte, behielt ich nur 0,25 g einer schmutzigbraunen Substanz zurück, auf deren Untersuchung ich verzichtete. Offenbar ist die Reaktion zwischen P_4S_3 und Alkali sehr kompliziert. Die dabei in Lösung gehenden Produkte scheinen ausserordentlich unbeständig zu sein.

II. Reaktion des Tetraphosphortrisulfides mit Diphosphorpentasulfid und Schwefel.

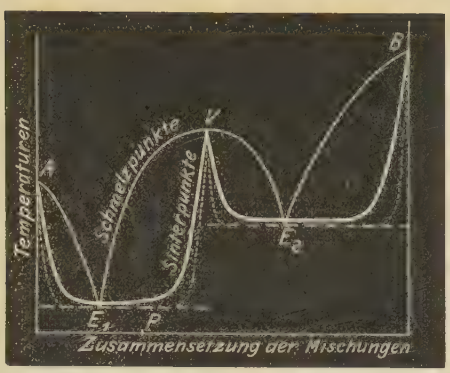
Die Sinterpunktskurve als Mittel zum Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten.

Wie schon in der Einleitung zu dieser Arbeit gesagt, erschien es mir von Interesse, den Verlauf der Schmelzpunktskurve von Gemischen aus P_4S_3 und P_2S_5 noch einmal eingehend zu studieren. Zu diesem Zwecke stellte ich äusserst sorgfältige Schmelzpunktsbeobachtungen mit diesen Gemengen an, und zwar bestimmte ich von jeder Mischung drei Punkte:

1. die Temperatur, bei der die Substanz anfing feucht zu werden;
2. den Sinterpunkt, d. h. die Temperatur, bei der die Kristalle zusammensanken; und
3. den Schmelzpunkt, die Temperatur, bei der alles klar geschmolzen war.

Durch Verbindung der entsprechenden Punkte konstruierte ich drei Kurven; eine, auf der die Punkte des ersten Feuchtwerdens lagen, eine Sinterpunktskurve und eine Schmelzpunktskurve. Zunächst seien einige theoretische Erörterungen über die Bedeutung der Sinterpunktskurve vorausgeschickt.

Schmilzt man zwei Stoffe A und B zusammen, so zeigt die Schmelzpunktskurve der Gemische beider Körper ein Maximum, falls A und B zu einer Verbindung V zusammentreten. Ist diese Verbindung im geschmolzenen Zustande dissoziiert, so bildet das Maximum keine scharfe Spitze, sondern einen mehr oder weniger flachen Bogen



Figur 5.

(vergl. die obere Kurve AVB der Figur). Diese Erscheinung macht es häufig schwer oder gar unmöglich, aus dem Verlauf der Schmelzpunktskurve die Zusammensetzung der Verbindung V zu erkennen. Durch sehr genaue Festlegung der Kurve wird man allerdings fast immer die Lage des wahren Maximums ermitteln können, jedoch machen die dazu notwendigen Schmelzpunktsbestimmungen erhebliche Schwierigkeiten. Wenn man von den einheitlichen Stoffen A, V und B und den Eutektika E_1 und E_2 absieht, vollzieht sich das Schmelzen der untersuchten Mischungen nicht plötzlich, sondern innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches. Ein Gemisch von der durch Punkt P der Abszissenachse angedeuteten Zusammensetzung wird z. B. beim Schmelzpunkt des Eutektikums E_1 teilweise schmelzen, während Kristalle von V ungeschmolzen bleiben. Deren Menge verringert sich beim Steigen der Temperatur und die Schmelze wird reicher an V. Der »Schmelzpunkt« ist die Temperatur, bei der der letzte Kristall verschwindet, d. h. V mit der Schmelze im Gleichgewicht ist. Diese Temperatur kann nur richtig beobachtet werden, wenn die Flüssigkeit über den Resten von V vollständig homogen ist. Das ist jedoch bei den üblichen Schmelzpunktsbestimmungen, bei denen die Substanzen im Kapillarröhrchen im Flüssigkeitsbade erhitzt werden, selten der Fall. Da eine Durchmischung der Schmelzflüssigkeit in dem engen Röhrchen nicht erfolgt, reichert sich, wenn die Kristalle von V am Boden liegen, der untere Teil der Schmelze an V an; der Schmelzpunkt wird daher zu hoch gefunden. Dieser Fehler ist nur durch äusserst langsames Erwärmen des Heizbades und durch Schütteln des Röhrchens mit der Substanz

zu vermeiden. Bei stark gefärbten Stoffen ist die direkte Beobachtung des Schmelzpunktes überhaupt unmöglich.

Ohne Schwierigkeit lässt sich nun die Zusammensetzung der Verbindung V feststellen, wenn man statt der Schmelzpunktskurve die Sinterpunktskurve ermittelt, also nicht die Temperatur beobachtet, bei welcher das Schmelzen beendet ist, sondern diejenige, bei welcher es beginnt. Dieser Punkt gibt sich deutlich kund durch das Auftreten feiner Tröpfchen an der Wand des Capillarröhrchens, welche auf der bis dahin, besonders bei seitlicher Beleuchtung, wie Quecksilber glänzenden Glasfläche hervortreten. Theoretisch sollten die so für die verschiedenen Gemische von A und B erhaltenen Temperaturpunkte bei der graphischen Darstellung auf den beiden durch E_1 und E_2 parallel zur Abscissenachse gehenden, in der Figur gestrichelt gezeichneten Geraden liegen. Denn bei allen aus A und V zusammengesetzten Gemengen muss ein grösserer oder kleinerer Teil des Eutektikums E_1 bei dessen Schmelzpunkte flüssig werden, dasselbe gilt für das Eutektikum E_2 bei den Gemischen V—B. Praktisch nimmt man jedoch das Schmelzen nicht bei seinem Beginn wahr, sondern erst dann, wenn die Menge des Flüssigen einen gewissen Betrag erreicht hat. Die beobachteten Temperaturen steigen daher, wie es die punktierten Linien in der Figur andeuten, gegen A, V und B hin, wo nur wenig Eutektikum vorhanden ist, an. In A, V und B selbst fallen sie natürlich mit dem Schmelzpunkte zusammen. Konstruiert man aus allen Punkten eine Kurve, so weist ein steiles und spitzes Maximum wie ein Zeiger auf V und lässt über dessen Lage und Zusammenzetzung keinen Zweifel.

Um zu diesem Ergebnis zu kommen, braucht man nicht einmal die nur bei gewisser Vorsicht erkennbaren Temperaturen zu messen, bei welchen das Schmelzen eben einsetzt, sondern man kann statt dessen die Punkte feststellen, bei welchen ein deutliches Sintern der Substanz, ein Zusammensinken des festen Materials, stattfindet. Dieser Vorgang wird dadurch bedingt, dass sich eine gewisse Menge Schmelze gebildet hat, und ist sehr leicht zu beobachten; er tritt bei Gemischen von derselben Zusammensetzung bei verschiedenen Versuchen bei einer bestimmten, meist nur um wenige Grade schwankenden Temperatur ein. Die durch die Verbindung dieser Sinterpunkte entstehende, in der Zeichnung stark ausgezogene „Sinterpunktskurve“ unterscheidet sich nur sehr wenig von der vorher besprochenen (gestrichelt und

punktiert gezeichneten) Kurve. In der Nähe der Eutektika E_1 und E_2 läuft sie fast geradlinig dicht über der anderen und weicht nur nahe bei A, V und B etwas stärker von ihr ab, bildet aber auch ein scharf ausgeprägtes Maximum, das die Zusammensetzung von V sicher bestimmt.

Die Sinterpunkte sind natürlich auch bei undurchsichtigen Stoffen leicht zu beobachten.

Diese Erfahrungen wandte ich nun bei der Feststellung der Reaktionsprodukte von Gemischen aus P_4S_3 und P_2S_5 sowie aus P_4S_3 und S an.

Verfahren zur Herstellung der Mischungen.

Vor allem war es nötig zu den dahinzielenden Versuchen möglichst reine Materialien zu benutzen.

Das verwendete P_4S_3 hatte den Schmelzpunkt 171—171,5 —172,5°, d. h. es wurde bei 171° feucht, sinterte bei 171,5° und war bei 172,5° vollständig geschmolzen.

Die Analyse des P_4S_3 ist beseits früher angegeben. Das Pentasulfid, das sich beim Aufbewahren langsam zersetzt, wurde unmittelbar vor der Benutzung aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert; sein Smp. war dann 284—289—291°. Die Analyse ergab:

	Substanz	0,0902 g	0,1105 g
	$Mg_2P_2O_7$	0,0908 g	0,1112 g
	$BaSO_4$	0,4722 g	0,5819 g
Gef.	% P	28,0	28,0
	% S	71,9	72,3
Ber.	% P	27,9	27,9
	% S	72,1	72,1

Die für die Schmelzpunktsbestimmungen erforderlichen Mischungen wurden nach Molprozenten hergestellt, und zwar so, dass sich die Zusammensetzung von einer Mischung zur nächsten um 10, 5 oder 2,5 Molprozent änderte. Ich bereitete von jeder 2 g, indem ich die Sulfide sehr fein pulverte, auf Milligramme gewogen in einem kleinen Reagenzglas unter Überleiten von Kohlendioxyd im Metallbad bei 320° zusammenschmolz und einige Minuten in diesem Bade beliess. Nach dem Erkalten wurden die Schmelzen quantitativ vom Glase getrennt, fein verrieben und nochmals gut gemischt.

Die Schmelzen mit weniger als 60 % Schwefelgehalt erstarrten auch nach monatelangem Stehen bei Zimmertemperratur nicht vollständig, so dass sie zur Bestimmung des Schmelzpunktes nicht zu gebrauchen waren. Diese mussten daher bei Mischungen von 44 bis 60 % Schwefelgehalt an mechanischen Gemengen beider Komponenten bestimmt werden und sind vielleicht nicht ganz zuverlässig; jedoch kommt es gerade auf dieses Stück der Kurve am wenigsten an.

Der Apparat, der zu diesen sorgfältigen Bestimmungen diente, bestand aus einem 9 cm langen Jenaer Kolben von 5½ cm Durchmesser; sein Hals war 7 cm lang und 3 cm weit. Verschlossen war er durch einen Bleistopfen, durch den ein durch eine Wasserturbine getriebener Wittscher Rührer und ein Normalthermometer führte. Dieses war so angebracht, dass es sich dicht an dem Halse des Kolbens befand; der Bleistopfen hatte an der Stelle einen Ausschnitt, so dass er möglichst wenig von der Skala verdeckte, oben trug er zwei Federn, die das Thermometer festhielten. Als Heizflüssigkeit diente konzentrierte Schwefelsäure, die so von Wasser befreit wurde, dass sie, ohne stark zu sieden, auf 315° erhitzt werden konnte. Bei der Schmelzpunktsbestimmung erwärmte ich so allmählich, dass die durch Rühren ausgeglichene Temperatur in der Nähe der zu beobachteten Punkte erst innerhalb mehrerer Minuten um einen Grad stieg. Die Substanzen wurden in dünnwandige, 2—3 mm weite, mit der Wasserluftpumpe evakuierte Glasröhrchen eingeschmolzen, die so kurz waren, dass sie sich ganz in der Schwefelsäure befanden. Die scharfe Beobachtung, besonders der Temperaturen, bei welchen die ersten Anteile schmolzen, erleichterte ein seitlich vor dem Kolben stehender, gegen den Beobachter abgeblendeter Auerbrenner. Das Thermometer wurde mittels geprüfter Zinckescher Thermometer geeicht. Jede Beobachtung führte ich mehrmals aus.

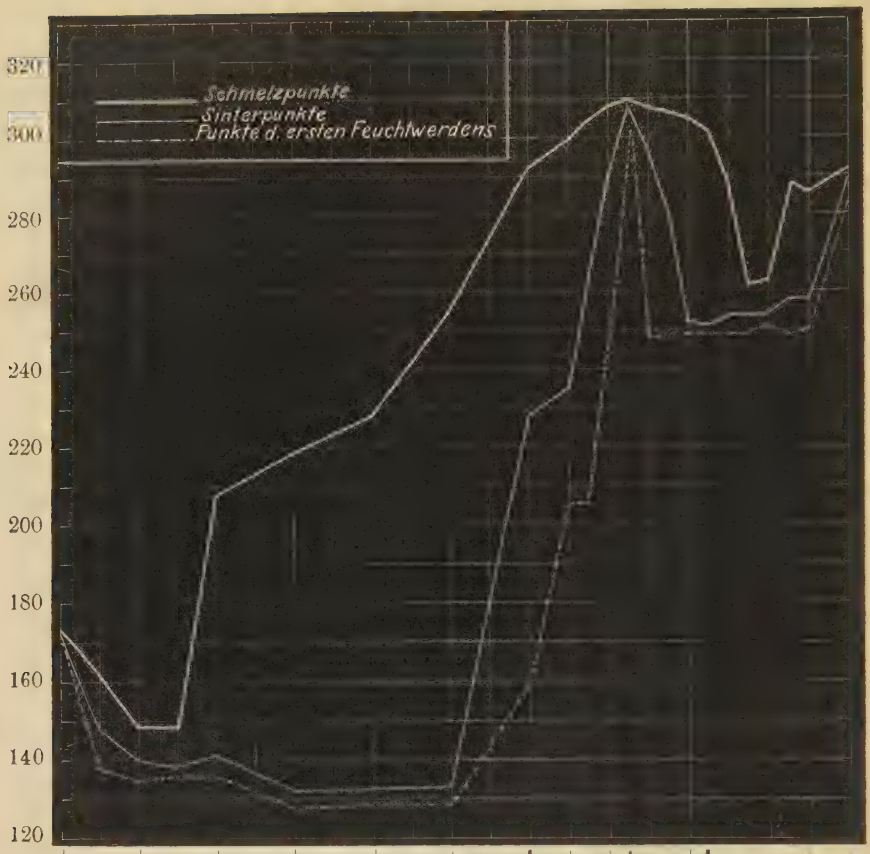
Die Schmelz- und Sinterpunktskurven der Mischungen $P_4S_3 + P_2S_5$.

Folgende Tabelle enthält sämtliche Angaben und Ergebnisse meiner Beobachtungen über die Schmelzpunkte der Gemische von P_4S_3 und P_2S_5, die auch aus der Zeichnung hervorgehen.

Tabelle I.

g P_4S_3	g P_2S_5	Mol-% P_4S_3	Mol-% P_2S_5	% S	Entsprechend der Formel	Schmelztemperaturen	Farbe d. gepulv. Mischung	Farbe in geschm. Zustande
2,000	0,000	100	0	43,7	P_4S_3	171—171,5—172,5°	hellgelb	weingelb
1,899	0,101	95	5	45,1		138—148—162°		gelb
1,798	0,202	90	10	46,6		135—140—148°		,,
1,698	0,302	85	15	48,0		136—139—148°		,,
1,598	0,402	80	20	49,5		136—141—207°		,,
1,396	0,604	70	30	52,3		128—132—219°		,,
1,196	0,804	60	40	55,1		129—133—228°		,,
0,995	1,005	50	50	58,0		129—133—255°		dunkelgelb
0,796	1,204	40	60	60,8	P_2S_3	159—228—292°		gelbbraun
0,696	1,304	35	65	62,2		205—235—299°	gelb	braun
0,646	1,354	32,5	67,5	62,9		206—265—304°	,,	,,
0,596	1,404	30	70	63,6		245—289—308°	hellgelb	,,
0,546	1,454	27,5	72,5	64,3	P_4S_7 (64,4 % S)	302—308—310°	fast weiss	hellgelb
0,496	1,504	25	75	65,0		248—297—308°	gelb	braun
0,447	1,553	22,5	77,5	65,7		249—280—307°	,,	dunkelbr.
0,397	1,603	20	80	66,4		249—253—305°	,,	,,
0,347	1,653	17,5	82,5	67,2	PS_2 (67,4 % S)	249—251—302°	,,	,,
0,297	1,703	15	85	67,9		249—254—289°	,,	,,
0,248	1,752	12,5	87,5	68,5		249—254—261°	,,	,,
0,198	1,802	10	90	69,3		251—254—263°	,,	,,
0,148	1,852	7,5	92,5	70,0		249—258—288°	,,	,,
0,099	1,901	5	95	70,7		250—258—286°	,,	,,
0,000	2,000	0	100	72,1	P_2S_5	284—289—291°	hellgelb	rotbraun

Aus der Tabelle und der umstehenden Zeichnung ist deutlich ersichtlich, dass zwischen P_4S_3 und P_2S_5 dem Schwefelgehalt nach nur eine Verbindung liegt und zwar P_4S_7. Bei diesen mit grosser Sorgfalt und verbesserter Apparatur ausgeführten Bestimmungen der Schmelzpunkte lässt auch die Schmelzpunktskurve keinen Zweifel über die Lage ihres Maximums aufkommen. Dass v. Bezold sich in der Lage des Maximums getäuscht hat, ist wohl daraus zu erklären, dass er



	43,7	46,5	49,5	52,3	55,1	57,9	60,8	62,7	63,6	65,0	66,4	67,9	69,3	70,6	72,1
Mol. % P_4S_3	100	90	80	70	60	50	40		30		20		10		0
Mol. % P_2S_5	0	10	20	30	40	50	60		70		80		90		100

Figur 6.

nicht so reines Material anwandte wie ich und die Bobachtungen in dem gewöhnlichen Apparat vornahm. Verbindungen von der Bruttozusammensetzung P_2S_3 und PS_2 entstehen hier also nicht.

Schmelzpunktsbestimmungen an Mischungen aus P_4S_3 mit Schwefel und Phosphor mit Schwefel.

Höchst interessant erschien nun die Frage, ob man zu denselben Ergebnissen gelangt, wenn man Gemische anderer Komponenten

untersucht, ob also alle Gemenge aus Phosphor, Schwefel und Phosphorsulfiden von gleicher prozentischer Zusammensetzung stets identisch sind oder nicht. Zur Beantwortung dieser Frage untersuchte ich zuerst Mischungen von P_4S_3 mit Schwefel, und zwar stellte ich Schmelzen her mit 64,4 % S (entsprechend P_4S_7), 66,4, 67,4 (entsprechend PS_2) 69,3 und 72,1 % S (entsprechend P_2S_5). Die Resultate zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

Für 2 g Mischung			Entsprechend der Formel	Schmelz-Temperaturen	Aus $P_4S_3 + P_2S_5$ gefundene Sehmelz-punkte
g P_4S_3	g S	% S			
1,264	0,736	64,4	P_4S_7	303—307—310°	302—308—310°
1,192	0,808	66,4		249—261—308°	249—253—305°
1,157	0,843	67,4	PS_2	248—254—301°	249—251—302°
1,091	0,909	69,3		249—258—286°	251—254—263°
					Reines P_2S_5
0,991	1,009	72,1	P_2S_5	268—280—288°	284—289—291°

Die Differenzen zwischen den Schmelzpunkten der Mischungen $P_4S_3 + P_2S_5$ und $P_4S_3 + S$ sind also sehr gering und zumeist durch die trotz aller Vorsicht nicht ganz zu vermeidenden Unterschiede in der Zusammensetzung der Schmelzen zu erklären. Die Schmelzen mit weniger als 63 % Schwefel wurden wieder nicht fest und konnten daher nicht berücksichtigt werden. Dieselben Resultate mussten nun Mischungen von Phosphor und Schwefel ergeben.

Meine diesbezüglichen Versuche stellen gleichzeitig eine Nachprüfung der in der Einleitung erwähnten Angaben Girans dar.

Die Resultate zeigt umstehende Tabelle III:

Die Mischungen mit weniger als 60% S erstarrten natürlich auch diesmal nicht; auch das P_4S_3 entsprechende Gemenge wurde nicht fest, wie schon ein ganz im Anfang dieser Arbeit mitgeteilter Versuch gezeigt hatte.

Dass bei den Schmelzpunkten der Phosphor-Schwefelmischungen stellenweise grössere Differenzen, besonders in Bezug auf die Punkte des ersten Feuchtwerdens, gegenüber den früheren Mischungen aus $P_4S_3 + P_2S_5$ und $P_4S_3 + S$ auftreten, liegt vor allen daran, dass der rote Phosphor nicht genügend rein zu erhalten ist. Ausserdem rufen

Tabelle III.

Für 2 g Mischung		% S	Entsprechend der Formel	Smpp. P + S	Smpp. $P_4S_3 + P_2S_5$	Smpp. P_4S_3 + S	Girans Zahlen (unkorr.)
g P	g S						
0,784	1,216	60,8	[1]) P_2S_3	223—235—293°	159—228—292°	—	296°
0,712	1,288	64,4	P_4S_7	294—301—310°	302—308—310°	303 –307—310°	290°
0,652	1,348	67,4	PS_2	249—256—294°	249—251—302°	248—254—301°	260°
0,600	1,400	70,0		254—257—280°	249—258—288°	—	220°
0,558	1,442	72,1	P_2S_5	274,5—280—285°	Reines P_2S_5:	268—280—288°	270°
					284—289—291°		
0,500	1,500	75,0		223—268—282°	—	—	269°
0,450	1,550	77,5		143—242—273°	—	—	249°
0,400	1,600	80,0		144—235—ca. 280°	—	—	294°
0,300	1,700	85,0		144—191—ca. 280°	—	—	314°
0,278	1,722	86,1	PS_6	147—186—ca. 280°	—	149—192—ca. 280°	316°
0,200	1,800	90		111—117—264°	—	—	305°
0,100	1,900	95		105—113—250°	—	—	250°

[1]) Nur halb fest, daher ungenau.

schon sehr kleine Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Massen grosse Abweichungen der Schmelzpunkte hervor. Endlich muss noch bemerkt werden, dass die Beobachtung der Schmelzpunkte der Phosphorschwefelgemenge durch die dunkele Farbe der Schmelze äusserst erschwert wurde, sodass ich den Endpunkt bei den schwefelreichsten Substanzen nicht sicher anzugeben vermochte. Die oben aufgeworfene Frage kann also bejaht werden: Sobald man reine Ausgangsmaterialien bei ca. 300° zusammenschmilzt, sodass man auch wirklich definierte Gemische erhält, sind die Produkte mit gleichem Schwefelgehalt identisch. Girans Angaben müssen als unrichtig bezeichnet werden. Eine Erklärung für seinen Irrtum liegt vielleicht darin, dass Giran alle Schmelzen von Phosphor und Schwefel bei einer zu niedrigen Temperatur, nämlich bei 200°, herstellte. Als ich z. B. das nach seiner Vorschrift bei 200° gewonnene P_4S_7 dann höher erwärmte, trat bei 270° noch einmal eine deutliche Reaktion ein. Vorbedingung für das Gelingen dieser Bestimmungen ist es natürlich, dass die Mischungen bis zur Erreichung des Gleichgewichtes erhitzt werden; dazu sind mindestens 300° erforderlich.

Zusammenfassung.

Zum Schluss sei eine kurze Uebersicht über den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit gegeben; sie enthält:

1. Einen Ueberblick über die früheren Arbeiten über P_4S_3;
2. eine Untersuchung des käuflichen P_4S_3;
3. eine neue Darstellungsmethode für reines P_4S_3;
4. eine Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des reinen P_4S_3:
   Schmelzpunkt: 171—171,5—172,5°,
   Siedepunkt: 407—408°,
   Dichte: 2,03,
   Löslichkeit: in CS_2 bei 17° = 1:1, bei 0° = 1:3,7,
   bei — 20° = 1:9,0,
   in Benzol bei 17° = 1:40 „ 80° = 1:9,3,
   in Toluol bei 17° = 1:32 „ 111° = 1:6,5,
5. Untersuchungen über die Reaktion von P_4S_3 mit Alkali;
6. die Ermittelung der Schmelz- und Sinterpunktskurven für Gemenge von $P_4S_3 + P_2S_5$, $P_4S_3 + S$ und $P + S$. Aus ihnen geht hervor, dass

a) nur ein Phosphorsulfid, nämlich P_4S_7 existiert, dessen Zusammensetzung zwischen denjenigen des P_4S_3 und P_2S_5 liegt,
b) man bei genügend hohem Erhitzen von Mischungen verschiedener Komponenten aber gleicher prozentischer Zusammensetzung an Phosphor und Schwefel zu identischen Substanzen gelangt.

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im April 1908 begonnen und im Juni 1909 beendet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. E. Fischer für das freundliche Interesse zu danken, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Ganz besonders danke ich Herrn Professor Dr. A. Stock für die Anregung zu dieser Arbeit und für die fortgesetzte liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung.

Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin W. 9, Köthenerstr. 44.

Lebenslauf.

Am 22. November 1883 wurde ich, Friedrich Wilhelm Max Rudolph, als Sohn des Kaufmannes Emil Rudolph zu Landsberg a. W. geboren. Ich bin evangelischen Bekenntnisses. Als Vorschule besuchte ich die 133. Gemeindeschule in Berlin, darauf das Realgymnasium (Zwinger) zu Breslau, dann die erste Realschule zu Berlin und bestand die Prüfung für den einjährigen Militärdienst an der ersten Realschule zu Dresden. Darauf trat ich auf die Gymnasialabteilung der Hohenzollernschule zu Schöneberg-Berlin über, wo ich Ostern 1905 das Reifezeugnis erhielt. Ich bezog dann die Universität Berlin zum Studium der Mathematik und Naturwissenschaften. Ostern 1906 begann ich die praktischen Arbeiten im chemischen Laboratorium und entschied mich nun für das Studium der Chemie allein. Von Ostern 1907 bis Ostern 1908 bekleidete ich die Ämter des Famulus und Hilfsassistenten am I. Chemischen Institut. Im Februar 1908 bestand ich das vollständige Verbandsexamen und begann mit den Arbeiten für meine Dissertation über das Thema: „Zur Kenntnis der Phosphorsulfide, insbesondere des Tetraphosphortrisulfides", die ich im Juni 1909 beschloss. Das Promotionsexamen bestand ich am 4. November 1909.

Max Rudolph.